

РЕЛАКСАЦИЯ ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ АНИЗОТРОПИИ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛАХ

В.К.Тихомиров

*Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН
194021 Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 27 мая 1993 г.

Обнаружено, что темновая релаксация фотоиндуцированной анизотропии (ФА) в халькогенидных стеклах описывается дробно-экспоненциальным законом Кольрауша $\exp(-t/\tau)^\gamma$ в широком диапазоне времен, исключая лишь начальный участок, на котором закон релаксации близок к Дебаевскому $\exp(-t/\tau_D)$. γ и τ зависят от величины ФА, достигнутой к началу темновой релаксации. Неэкспоненциальность релаксации ФА связывается с иерархической ограниченностью ее динамики, определяемой иерархией анизотропных структурных элементов среднего порядка.

Ранее мы сообщали о наблюдении фотоиндуцированной анизотропии (ФА) в халькогенидных стеклах различного химического состава. Эффект наблюдается в объемных, пленочных и волоконных образцах [1 и ссылки в них]. Он состоит в том, что в результате достаточно длительного облучения линейно поляризованным светом образцы становятся анизотропными (в них возникают линейные дихроизм и двулучепреломление). Микроскопический механизм этого явления вызывает интерес, поскольку существование ФА открывает новые структурные возможности стекол. Явление может найти приложения в поляризационной оптике и особенно в инфракрасном диапазоне, так как в этой области спектра халькогенидные стекла прозрачны. Недавно мы сообщили об обнаружении "естественной" анизотропии в стекле $As_2S_3In_{0,05}$ [2]. Столь незначительная добавка привела к исчезновению эффекта ФА; вместо этого в свежеприготовленных монокристаллических образцах этого стекла наблюдались очень высокие значения линейных дихроизма и двулучепреломления, которые не только не уменьшались, но даже увеличивались после отжига образцов при температуре, превышающей температуру размягчения T_g .

Целью настоящей работы было экспериментальное исследование релаксации ФА после отключения индуцирующего света (то есть в темноте) и сопоставление этого эффекта с явлением стабильной "естественной" анизотропии в стеклах с небольшой добавкой примеси [2]. Исследования показали, что релаксация ФА может быть аппроксимирована в широком временном интервале "дробной" экспонентой $\exp(-t/\tau)^\gamma$ с показателем γ и постоянной релаксации τ , определяемыми временно записи анизотропии. Неэкспоненциальность релаксации ФА связывается с иерархической ограниченностью ее динамики, определяемой иерархией анизотропных структурных элементов среднего порядка, обнаруженных методом рентгеноструктурного анализа.

Измерения анизотропии пропускания света проводились по методике, описанной в [3]. На рис.1,а сплошной линией представлена типичная кинетика нарастания линейного фотоиндуцированного дихроизма, характеризуемого величиной $2(I_{\parallel} - I_{\perp})/(I_{\parallel} + I_{\perp})$, где $I_{\parallel, \perp}$ - интенсивность пробных пучков света, прошедших через образец и имевших при падении на него электрические векторы, параллельный и перпендикулярный соответственно электрическому

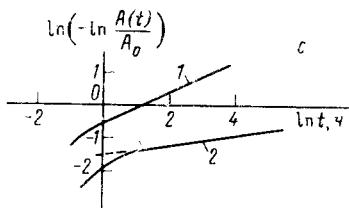
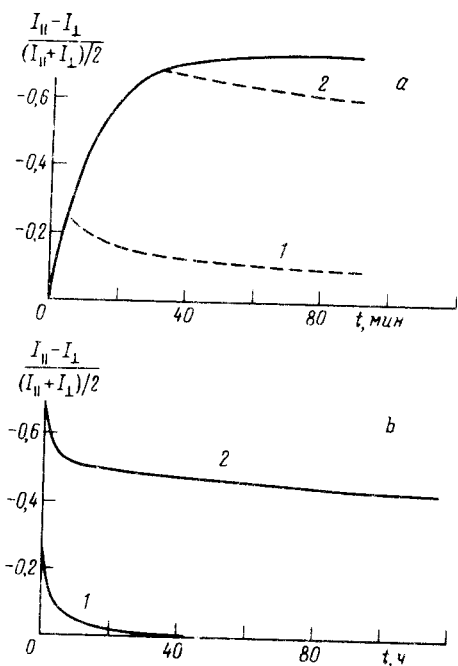


Рис.1. Кинетика релаксации фотоиндуцированного дихроизма в образцах $As_2S_3I_{0,8}$ толщиной 1 мм на длине волны He-Ne-лазера ($\lambda = 633$ нм). Запись анизотропии производилась сфокусированным пучком света He-Ne-лазера диаметром 1 мм и плотностью мощности ~ 1 Вт/см²

вектору пучка света, индуцирующего анизотропию. Справедливо соотношение $2(I_{||} - I_{\perp}) / (I_{||} + I_{\perp}) = \beta h$, где $\beta = \alpha_{\perp} - \alpha_{||}$ - дихроизм, h - толщина образца¹⁾. Кривые 1, 2 соответствуют кинетике уменьшения (релаксации) дихроизма после отключения индуцирующего излучения (образец находится в темноте). Эти типичные кривые отличаются друг от друга тем, что они начинали регистрироваться спустя различное время после начала записи анизотропии, то есть им соответствует релаксация от различных абсолютных значений дихроизма. Измерения производились в дискретные моменты времени достаточно быстро (~ 2 с) с тем, чтобы за время измерения пробный пучок света не уменьшал дихроизм.

На рис.1,б представлены те же кривые 1, 2, что и на рис.1,а, но в другом масштабе времени. Легко видеть, что кинетика релаксации ФА в темноте сильно зависит от абсолютной величины дихроизма, который был достигнут к началу регистрации кинетики темновой релаксации (или от времени, в течение которого производилась запись анизотропии). Достаточно очевидно, что кривые рис.1,б не могут быть аппроксимированы дебаевским законом релаксации $A(t) = A_0 \exp(-t/\tau_D)$, где A_0 и $A(t)$ - величины дихроизма перед началом темновой релаксации и в момент времени t .

Допустим, что в соответствии с концепцией работы [4] релаксация описывается законом Кольрауша $A(t) = A_0 \exp(-t/\tau)^{\gamma}$, где $0 < \gamma < 1$, а τ - характерное время. Действительно, этот закон хорошо описывает экспериментальные кривые, причем кривой 1 соответствует $\gamma = 0,45$ и $\tau \sim 3$ ч, а кривой 2 соответствует $\gamma = 0,20$ и $\tau \sim 1$ месяц.

На рис.1,с представлены зависимости, соответствующие кривым 1, 2 рис.1,а,

¹⁾ Это соотношение выполняется строго при не слишком большом дихроизме, то есть когда $\beta h < 1$ [3].

b, из которых по наклону прямых и отсекаемому на оси ординат отрезку определялись значения γ и τ . Видно, что релаксация описывается законом Кольрауша во всем исследованном диапазоне времен. Исключение составляют самые начальные времена, в частности, для кривой 2 закон релаксации на начальных временах оказался близким к дебаевскому ($\gamma \sim 1$) с константой $\tau_D \sim 5$ мин.

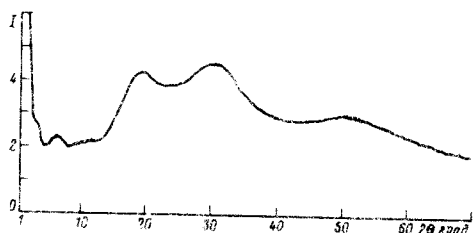


Рис.2. Дифракционные максимумы в образцах $As_2S_3I_{0,8}$, полученные на дифрактометре RIGAKU с высокояркостным анодом. Использовалась линия $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) в геометрии на отражение

Переходя к интерпретации релаксационных кривых, обратимся к структуре стекол $As_2S_3I_{0,8}$. Это необходимо сделать, поскольку, как показывают данные по рассеянию и поглощению рентгеновских лучей [5, 6 и ссылки в них], явление ФА сопровождается фотоиндуцированным изменением структуры калькогенидных стекол. На рис.2 представлены данные по дифракции рентгена. Они согласуются с известными из литературы [7]; в частности, при $2\theta = 19^\circ$ наблюдается так называемый первый острый дифракционный пик (FSDP), наличие которого связывается с существованием среднего порядка в стеклах [8, 9 и ссылки в них]. Характерное расстояние d , соответствующее этому пику и получаемое из условия Брэгга $2d \sin \theta = m\lambda$, для $As_2S_3I_{0,8}$ равно $4,7 \text{ \AA}$. При $2\theta = 11^\circ$; $6,5^\circ$ и 3° (среднеугловое рассеяние) наблюдаются диффузные пики, о которых ранее не сообщалось. Им соответствуют характерные размеры порядка 8 \AA , 14 \AA и 30 \AA . Примечательно, что $30 : 14 \approx 14 : 8 \approx 8 : 4,7 \approx 2$, то есть больший размер примерно равен удвоенному меньшему. Таким образом, средний порядок в стекле $As_2S_3I_{0,8}$ распространяется на существенно большие масштабы, чем те, которым соответствует FSDP.

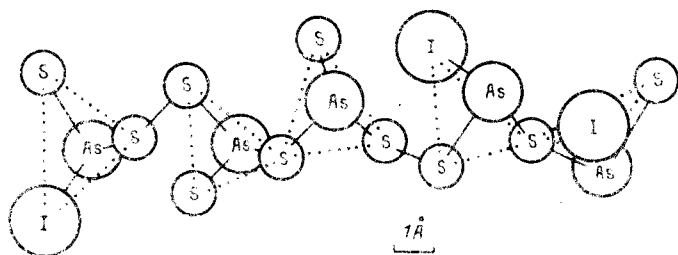


Рис.3. Фрагмент структуры стекла $As_2S_3I_{0,8}$ в соответствии с [7]. Пунктирными линиями показаны основания пирамид

Дробно-экспоненциальный закон Кольрауша был интерпретирован в [4] как результат иерархического ограничения динамики стекольной релаксации. Мы предполагаем, что иерархическое ограничение динамики релаксации ФА обусловлено иерархией структурных элементов. А именно: на первых стадиях происходит релаксация структуры самых мелких структурных элементов, что создает возможность для релаксации все более крупных. Очевидно, простей-

шим анизотропным структурным элементом среднего порядка стекла $As_2S_3I_{0,8}$ является скоррелированная пара соседних пирамид AsS_3 или AsS_2I (рис.3), которым соответствует пик $2\theta = 19^\circ$ и $d = 4,7 \text{ \AA}$. Более крупным элементом являются две скоррелированные соседние пары ($2\theta = 11^\circ$ и $d = 8 \text{ \AA}$), еще более крупным – четыре соседние пары ($2\theta = 6,5^\circ$ и $d = 14 \text{ \AA}$) и так далее. Зависимость γ и τ от A_0 обусловлена разным количеством степеней свободы, вовлеченных в процесс создания анизотропии на разных его этапах, то есть разным размером "успевших" сориентироваться в выделенном направлении структурных элементов. Релаксация самых малых структурных элементов является относительно независимой (она "старшая" по иерархии) и близка к дебаевской.

Иерархическое ограничение динамики релаксации позволяет понять отсутствие релаксации "естественной" анизотропии в стекле $As_2S_3In_{0,05}$ [2] (которое можно было бы назвать стеклообразным кристаллом по аналогии с жидкими кристаллами). Роль атомов In, составляющих $\sim 1\%$ от общего числа атомов, сводится к торможению релаксации наиболее быстро релаксирующих структурных элементов, без которой невозможна релаксация более крупных элементов структуры, определяющих макроанизотропию стекла.

В заключение добавим, что качественно аналогичные результаты были получены при исследовании беспримесного стекла As_2S_3 и других халькогенидных стекол. Различие было лишь количественным, в частности, в пленочных образцах Sb_2S_3 и $Ge_{28}Pb_{16}S_{56}$ значение τ может превосходить 1 год. Картина дифракции рентгеновских лучей (рис.2) зарегистрирована Н.Н.Фалеевым.

Эта работа поддерживается грантом фонда Сороса, присужденным Американским Физическим обществом.

-
1. В.М.Любин, В.К.Тихомиров, Письма в ЖЭТФ **51**, 518 (1990); **52**, 722 (1990).
 2. Т.Ф.Мазец, Н.Н.Смирнова, Э.А.Сморгонская, В.К.Тихомиров, Письма в ЖТФ **18**, вып.13, 23 (1992); Т.Ф.Мазец, Э.А.Сморгонская, В.К.Тихомиров, Н.Н.Фалеев, Письма в ЖТФ **18**, вып.22, 36 (1992).
 3. В.К.Тихомиров, ПТЭ **5**, 201 (1990).
 4. R.G.Palmer, D.L.Stein, E.Abrahams, and P.W.Anderson, Phys. Rev. Lett. **53**, 958 (1984).
 5. M.A.Paesler and G.Pfeiffer, J. Non-Cryst. Sol. **137&138**, 967 (1991); J.M.Lee, M.A.Paesler, D.E.Sayers, and A.Fontaine, J. Non-Cryst. Sol. **123**, 295 (1990).
 6. W.Zhou, D.E.Sayers, M.A.Paesler, and D.Raoux, J. Non-Cryst. Sol. **137&138**, 127 (1991).
 7. T.E.Hopkins, R.A.Pasternak, E.S.Gould, and J.R.Herndon, J. Phys. Chem. **66**, 733 (1962).
 8. D.L.Price, S.C.Moss, R.Reijers, et al., J. Phys. C **21**, L1069 (1988).
 9. S.R.Elliott, Phys. Rev. Lett. **67**, 711 (1991); Nature **354**, 445 (1991).